

明 細 書

発明の名称：メタクリル樹脂組成物およびその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル樹脂組成物およびその成形体に関する。より詳細に、本発明は、透明性が高く、熱収縮率が小さく、強度が高く且つ表面平滑性に優れる成形体、並びに該成形体を得ることができる成形加工性に優れるメタクリル樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] メタクリル樹脂は、高い透明性を有し、光学部材、照明部材、看板部材、装飾部材等に用いる成形体の材料として有用である。しかし、ガラス転移温度が約 110℃と低いため、該メタクリル樹脂からなる成形体は熱によって変形しやすいという問題を有している。

[0003] ガラス転移温度が高いメタクリル樹脂として、シンジオタクティシティが高いメタクリル樹脂が知られている。シンジオタクティシティが高いメタクリル樹脂の製造方法としては、アニオン重合による方法が挙げられる（特許文献 1、2 参照）。しかしながら、この方法で得られるシンジオタクティシティが高いメタクリル樹脂は成形加工性に劣るため、該メタクリル樹脂からなる成形体は表面平滑性に劣る傾向がある。分子量を低くすることで成形加工性を改善できることは知られているが、得られる成形体の力学強度が低下するという別の課題を生じる。このため、シンジオタクティシティが高いメタクリル樹脂からなる成形体はいまだ実用化に至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 3－263412 号公報

特許文献2：特開 2002－327012 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、透明性が高く、熱収縮率が小さく、強度が高く、且つ表面平滑性に優れる成形体および該成形体の材料として有用な、成形加工性に優れるメタクリル樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成すべく検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

(1) 三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が65%以上であるメタクリル樹脂〔1〕と、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が45～58%であるメタクリル樹脂〔2〕とを、メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕の質量比40／60～70／30で含有するメタクリル樹脂組成物。

[0007] (2) メタクリル酸メチルに由来する構造単位の総含有量が、メタクリル樹脂〔1〕およびメタクリル樹脂〔2〕の合計質量に対して99質量%以上である、(1)に記載のメタクリル樹脂組成物。

(3) メタクリル樹脂〔1〕は、アニオン重合で得られるものである(1)または(2)に記載のメタクリル樹脂組成物

(4) メタクリル樹脂〔2〕は、重合温度100～200℃のラジカル重合で得られるものである、(1)～(3)のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

(5) メタクリル樹脂〔2〕は、重量平均分子量(以下、重量平均分子量を「 M_w 」と表記する。)が50000～150000である(1)～(4)のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

(6) メタクリル樹脂〔1〕の分子量分布(M_w/M_n)が1.01～1.8であり、メタクリル樹脂〔2〕の分子量分布(M_w/M_n)が1.7～2.6である(1)～(5)のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

(7) 紫外線吸収剤をさらに含有する(1)～(6)のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

(8) メタクリル樹脂〔1〕およびメタクリル樹脂〔2〕の合計量100質量

部に対して、ポリカーボネート樹脂 1 ～ 10 質量部をさらに含有する、(1) ～ (7) のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

[0008] (9) 前記(1) ～ (8) のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。

(10) 前記(1) ～ (8) のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなるフィルムまたはシート。

(11) 前記(1) ～ (8) のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる光学用フィルムまたは光学用シート。

(12) 前記(1) ～ (8) のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる位相差フィルム。

(13) 前記(1) ～ (8) のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる偏光子保護フィルム。

[0009] (14) 三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が 65% 以上であるメタクリル樹脂〔1〕と、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が 45 ～ 58% であるメタクリル樹脂〔2〕とを、

メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕の質量比 40／60 ～ 70／30 で、熔融混練することを有する、メタクリル樹脂組成物の製造方法。

(15) ポリカーボネート樹脂をさらに熔融混練することを有する、(14) に記載のメタクリル樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、成形加工性に優れ、透明性が高く、熱収縮率が小さく、強度が高く、且つ表面平滑性に優れる成形体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とを含有する。

[0012] メタクリル樹脂〔1〕は、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が、65% 以上、好ましくは 70 ～ 90%、より好ましくは 72 ～ 85% であ

る。かかるシンジオタクティシティが65%以上であることで、本発明のメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度を高くすることができる。また、シンジオタクティシティが65%以上であることで、表面硬度の大きい成形体を得られる。

[0013] ここで、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) (以下、単に「シンジオタクティシティ ($r r$)」と称することがある。) は、連続する3つの構造単位の連鎖 (3連子、 $t r i a d$) が有する2つの連鎖 (2連子、 $d i a d$) が、ともにラセモ ($r r$ と表記する) である割合である。なお、ポリマー分子中の構造単位の連鎖 (2連子、 $d i a d$) において立体配置が同じものをメソ ($m e s o$)、逆のものをラセモ ($r a c e m o$) と称し、それぞれ m 、 r と表記する。

三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) (%) は、重水素化クロロホルム中、30℃で 1H -NMRスペクトルを測定し、そのスペクトルからTMSを0ppmとした際の0.6~0.95ppmの領域の面積 (X) と0.6~1.35ppmの領域の面積 (Y) とを計測し、式: $(X/Y) \times 100$ にて算出することができる。

[0014] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有するメタクリル樹脂 [1] の量は40~70質量%が好ましく、高いガラス転移温度および良好な成形加工性を両立させる観点から45~65質量%がより好ましく、50~60質量%がさらに好ましい。40質量%以上であるとメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度が高くなる傾向となり、70質量%以下であるとメタクリル樹脂組成物の成形加工性が向上する傾向となる。

[0015] メタクリル樹脂 [1] の M_w は、好ましくは40000~150000、より好ましくは40000~120000、さらに好ましくは50000~100000である。 M_w が40000以上であるとメタクリル樹脂組成物から得られる成形体の耐衝撃性や靱性が向上する傾向となり、150000以下であるとメタクリル樹脂組成物の流動性が向上し、これに伴い成形加工性が向上する傾向となる。

- [0016] メタクリル樹脂〔1〕は、 M_w と数平均分子量（以下、数平均分子量を「 M_n 」と表記する。）の比（ M_w/M_n 、以下、この値を「分子量分布」と表記する。）が、好ましくは1.01～1.8、より好ましくは1.05～1.5、さらに好ましくは1.05～1.3である。このような範囲内にある分子量分布を有するメタクリル樹脂〔1〕を用いると、力学強度に優れた成形体を得易くなる。 M_w および M_n は、メタクリル樹脂〔1〕の製造の際に使用する重合開始剤の種類や量を調整することによって制御できる。なお、 M_w および M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。
- [0017] メタクリル樹脂〔1〕のガラス転移温度は、好ましくは125℃以上、より好ましくは128℃以上、さらに好ましくは130℃以上である。メタクリル樹脂〔1〕のガラス転移温度の上限は好ましくは140℃である。ガラス転移温度は、分子量やシンジオタクティシティ（ r_r ）などを調節することによって制御することができる。メタクリル樹脂〔1〕のガラス転移温度が高くなるにしたがって、得られるメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度が高くなり、該メタクリル樹脂組成物からなる成形体は熱収縮などの変形が起こり難い。なお本発明で表されるすべてのガラス転移温度は、実施例に記載の方法で測定した中間点ガラス転移温度である。
- [0018] メタクリル樹脂〔1〕は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。かかるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルネニルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルが最も好ましい。

[0019] メタクリル樹脂〔1〕は、上記したメタクリル酸エステルに由来する構造単位のうち、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0020] メタクリル樹脂〔1〕に含有し得る、メタクリル酸エステルに由来する構造単位以外の構造単位としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニルなどのアクリル酸アリールエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルネニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリルアミド；メタクリルアミド；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；などの一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を一つだけ有するビニル系単量体に由来する構造単位が挙げられる。

[0021] メタクリル樹脂〔1〕の製造方法に特に制限はない。生産性が高く、耐熱分解性が高く、異物が少なく、メタクリル酸エステルの二量体や三量体が少なく、成形体の外観が優れるという観点から、アニオン重合法において、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類や量、重合開始剤の種類や量などを調整することによって、メタクリル樹脂〔1〕を製造する方法が好ましい。

[0022] かかるアニオン重合法としては、例えば、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用いアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉱酸塩の存在下でアニオン重合する方法（特公平7-25859号参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法（特開平11-335432号参照）、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてアニオン重合する方法（特開平6-93060号参照）などが挙げられる。

[0023] メタクリル樹脂〔1〕の製造のためのアニオン重合法においては、重合開始剤としてn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソブチルリチウ

ム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウムを用いることが好ましい。また、生産性の観点から有機アルミニウム化合物を共存させることが好ましい。

有機アルミニウム化合物としては、 $AlR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基またはN，N-二置換アミノ基を表す。さらに、 R^2 および R^3 は、それらが結合してなる、置換基を有してもよいアリーレンジオキシ基であってもよい。）で表わされる化合物が挙げられる。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、イソブチルビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチルビス（2，6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチル〔2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノキシ）〕アルミニウム等が挙げられる。

また、アニオン重合法においては、重合反応を制御するために、エーテルや含窒素化合物などを共存させることもできる。

[0024] メタクリル樹脂〔2〕は、三連子表示のシンジオタクティシティ（*rr*）が、45～58%、好ましくは49～55%である。かかるシンジオタクティシティ（*rr*）が45%以上であることで本発明のメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度が高くなる傾向があり、シンジオタクティシティ（*rr*）が58%以下であることで本発明のメタクリル樹脂組成物の成形加工性が向上する傾向がある。

[0025] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有するメタクリル樹脂〔2〕の量は、30～60質量%が好ましく、ガラス転移温度および成形加工性を両立させる観点から35～55質量%がより好ましく、40～50質量%がさらに好ましい。30質量%未満であるとメタクリル樹脂組成物の成形加工性が低下す

る傾向があり、60質量%を超えるとメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度が低下する傾向がある。

[0026] メタクリル樹脂〔2〕の M_w は、好ましくは40000～150000、より好ましくは50000～120000、さらに好ましくは50000～100000である。 M_w が40000以上であることでメタクリル樹脂組成物から得られる成形体の耐衝撃性や靱性が向上する傾向がある、150000以下であることでメタクリル樹脂組成物の流動性が向上し、これに伴い成形加工性が向上する傾向がある。

[0027] メタクリル樹脂〔2〕の分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは1.7～2.6、より好ましくは1.7～2.3、さらに好ましくは1.7～2.0である。このような範囲内にある分子量分布を有するメタクリル樹脂〔2〕を用いると、力学強度に優れた成形体を得易くなる。 M_w および M_n は、メタクリル樹脂〔2〕の製造の際に使用する重合開始剤の種類や量を調整することによって制御できる。

[0028] メタクリル樹脂〔2〕は、ガラス転移温度が、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115℃以上、最も好ましくは117℃以上である。メタクリル樹脂〔2〕のガラス転移温度の上限は好ましくは120℃である。ガラス転移温度は、分子量やシンジオタクティシティ(r_r)などを調節することによって制御できる。メタクリル樹脂〔2〕のガラス転移温度がこの範囲にあると、メタクリル樹脂組成物の耐熱性が高くなり、熱収縮などの変形が起き難い成形体を得られ易い。

[0029] メタクリル樹脂〔2〕は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。かかるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルネニルなど

のメタクリル酸シクロアルキルエステル；が挙げられ、メタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルが最も好ましい。

[0030] メタクリル樹脂〔2〕は、上記したメタクリル酸エステルに由来する構造単位のうち、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0031] メタクリル樹脂〔2〕に含有し得る、メタクリル酸エステルに由来する構造単位以外の構造単位としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニルなどのアクリル酸アリールエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルネニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリルアミド；メタクリルアミド；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；などの一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を一つだけ有するビニル系単量体に由来する構造単位が挙げられる。

[0032] メタクリル樹脂〔2〕の製造方法に特に制限はない。生産性の観点から、ラジカル重合法において、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類や量、重合開始剤の種類や量などを調整することによって、メタクリル樹脂〔2〕を製造する方法が好ましい。

該ラジカル重合法は、無溶媒または溶媒中で行うことが好ましく、低不純物濃度のメタクリル樹脂〔2〕が得られるという観点から無溶媒で行うことが好ましい。成形体にシルバーや着色が発生するのを抑制する観点から、重合反応は溶存酸素量を低くして行うことが好ましい。また、重合反応は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0033] メタクリル樹脂〔2〕の製造のためのラジカル重合法において用いられる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシ

ルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。これらのうち、t-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

[0034] かかる重合開始剤の 1 時間半減期温度は好ましくは 60～140℃、より好ましくは 80～120℃である。また、メタクリル樹脂〔2〕の製造のために用いられる重合開始剤は、水素引抜き能が、好ましくは 20%以下、より好ましくは 10%以下、さらに好ましくは 5%以下である。このような重合開始剤は 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合反応に供される単量体 100 質量部に対して好ましくは 0.0001～0.02 質量部、より好ましくは 0.001～0.01 質量部、さらに好ましくは 0.005～0.007 質量部である。

[0035] なお、水素引抜き能は重合開始剤製造業者の技術資料（例えば日本油脂株式会社技術資料「有機過酸化物の水素引抜き能と開始剤効率」（2003 年 4 月作成））などによって知ることができる。また、 α -メチルスチレンダイマーを使用したラジカルトラッピング法、即ち α -メチルスチレンダイマートラッピング法によって測定することができる。当該測定は、一般に、次のようにして行われる。まず、ラジカルトラッピング剤としての α -メチルスチレンダイマーの共存下で重合開始剤を開裂させてラジカル断片を生成さ

せる。生成したラジカル断片のうち、水素引抜き能が低いラジカル断片は α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉される。一方、水素引抜き能が高いラジカル断片はシクロヘキサンから水素を引き抜き、シクロヘキシルラジカルを発生させ、該シクロヘキシルラジカルが α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉され、シクロヘキサン捕捉生成物を生成する。そこで、シクロヘキサン、またはシクロヘキサン捕捉生成物を定量することで求められる、理論的なラジカル断片発生量に対する水素引抜き能が高いラジカル断片の割合（モル分率）を水素引抜き能とする。

[0036] メタクリル樹脂〔2〕の製造のためのラジカル重合法において用いられる連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス- β -チオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類などが挙げられる。これらのうち*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] かかる連鎖移動剤の使用量は重合反応に供される単量体100質量部に対して好ましくは0.1~1質量部、より好ましくは0.15~0.8質量部、さらに好ましくは0.2~0.6質量部、最も好ましくは0.2~0.5質量部である。また、該連鎖移動剤の使用量は、重合開始剤100質量部に対して好ましくは2500~10000質量部、より好ましくは3000~9000質量部、さらに好ましくは3500~6000質量部である。連鎖移動剤の使用量を上記範囲にすると、得られるメタクリル樹脂組成物は良好な成形加工性と高い力学強度を有する傾向となる。

[0038] メタクリル樹脂〔2〕の製造のためのラジカル重合法において用いられる溶媒は、単量体およびメタクリル樹脂〔2〕を溶解できるものであれば制限されないが、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素が好ましい。これらの溶媒は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。溶媒の使用量は、反応液の粘度と生産性との観点から適宜設定できる。溶媒の使用量は、例えば、重合反応原料100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは90質量部以下である。

[0039] 重合反応時の温度は好ましくは100～200℃、より好ましくは110～180℃である。重合温度が100℃以上であることで、重合速度の向上、重合液の低粘度化などに起因して生産性が向上する傾向となる。また重合温度が200℃以下であることで、重合速度の制御が容易になり、さらに副生成物の生成が抑制されるので本発明のメタクリル樹脂組成物の着色を抑制できる。重合反応の時間は好ましくは0.5～4時間、より好ましくは1.5～3.5時間、さらに好ましくは1.5～3時間である。なお、連続流通式反応装置の場合は、かかる重合反応の時間は反応器における平均滞留時間である。重合反応時の温度および重合反応の時間が上記範囲にあると、透明性に優れたメタクリル樹脂〔2〕を高効率で生産できる。

[0040] メタクリル樹脂〔2〕の製造のためのラジカル重合法における重合転化率は、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは35～65質量%である。重合転化率が20質量%以上であることで残存する未反応単量体の除去が容易となり、メタクリル樹脂組成物からなる成形体の外観が良好となる傾向がある。重合転化率が70質量%以下であることで、重合液の粘度が低くなり生産性が向上する傾向がある。

[0041] ラジカル重合は回分式反応装置を用いてもよいが、生産性の観点から連続流通式反応装置を用いて行うことが好ましい。連続流通式反応では、例えば窒素雰囲気下などで重合反応原料（単量体、重合開始剤、連鎖移動剤などを含む混合液）を調製し、それを反応器に一定流量で供給し、該供給量に相当する流量で反応器内の液を抜き出す。反応器として、栓流に近い状態

にすることができる管型反応器および／または完全混合に近い状態にすることができる槽型反応器を用いることができる。また、1基の反応器で連続流通式の重合を行ってもよいし、2基以上の反応器を繋いで連続流通式の重合を行ってもよい。本発明においては少なくとも1基は連続流通式の槽型反応器を採用することが好ましい。重合反応時における槽型反応器内の液量は、槽型反応器の容積に対して好ましくは $1/4 \sim 3/4$ 、より好ましくは $1/3 \sim 2/3$ である。反応器には通常、攪拌装置が取り付けられている。攪拌装置としては静的攪拌装置、動的攪拌装置が挙げられる。動的攪拌装置としては、マックスブレンド式攪拌装置、中央に配した縦型回転軸の回りを回転する格子状の翼を有する攪拌装置、プロペラ式攪拌装置、スクリー式攪拌装置などが挙げられる。これらのうちでマックスブレンド式攪拌装置が均一混合性の点から好ましく用いられる。

[0042] 重合終了後、必要に応じて、未反応単量体等の揮発分を除去する。除去方法は特に制限されないが、加熱脱揮が好ましい。脱揮法としては、平衡フラッシュ方式や断熱フラッシュ方式が挙げられる。断熱フラッシュ方式による脱揮温度は、好ましくは $200 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220 \sim 260^{\circ}\text{C}$ である。断熱フラッシュ方式で樹脂を加熱する時間は、好ましくは0.3～5分間、より好ましくは0.4～3分間、さらに好ましくは0.5～2分間である。このような温度範囲および加熱時間で脱揮させると、着色の少ないメタクリル樹脂〔2〕を得やすい。除去した未反応単量体は、回収して、再び重合反応に使用することができる。回収された単量体のイエロインデックスは回収操作時などに加えられる熱によって高くなっていることがある。回収された単量体は、適切な方法で精製して、イエロインデックスを小さくすることが好ましい。

[0043] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕の質量比が、 $40/60 \sim 70/30$ 、好ましくは $45/55 \sim 65/35$ 、さらに好ましくは $50/50 \sim 60/40$ である。メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕の質量比を上記範囲にすると、良好な成形加工性と

高いガラス転移温度とを両立させたメタクリル樹脂組成物が得られる。

[0044] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有するメタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕の合計量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは98.5質量%以上である。

[0045] メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせたものは、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）の下限が、53%、好ましくは55%、より好ましくは58%、さらに好ましくは59%、最も好ましくは60%である。該メタクリル樹脂は、製膜性の観点から、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）の上限が、好ましくは99%、より好ましくは85%、さらに好ましくは77%、よりさらに好ましくは65%、最も好ましくは64%である。なお、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせたものの三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）は、メタクリル樹脂組成物を上述した方法で測定することによっても決定することができる。

[0046] メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせたものは、 M_w が好ましくは50000～150000、より好ましくは52000～120000、さらに好ましくは55000～100000である。メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせたものは、分子量分布が好ましくは1.2～2.0、より好ましくは1.3～1.7である。 M_w や分子量分布がこの範囲にあると、メタクリル樹脂組成物の成形加工性が良好となり、耐衝撃性や靱性に優れた成形体を得易くなる。

[0047] メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせたものは、230℃および3.8kg荷重の条件におけるメルトフローレートが、好ましくは0.1g/10分以上、より好ましくは0.2～30g/10分、さらに好ましくは0.5～20g/10分、最も好ましくは1.0～10g/10分である。

[0048] また、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせた

ものは、ガラス転移温度が、好ましくは120℃以上、より好ましくは123℃以上、さらに好ましくは124℃以上である。メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とのみを練り合わせたもののガラス転移温度の上限は特に制限はないが、好ましくは130℃である。

[0049] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有し得る、メタクリル樹脂〔1〕およびメタクリル樹脂〔2〕以外の成分としては、他の重合体や、フィラー、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などの添加剤が挙げられる。これらは、メタクリル樹脂〔1〕またはメタクリル樹脂〔2〕を製造する際の重合反応液のいずれか一方または両方に添加してもよいし、重合反応により製造されたメタクリル樹脂〔1〕またはメタクリル樹脂〔2〕のいずれか一方または両方に添加してもよいし、メタクリル樹脂〔1〕またはメタクリル樹脂〔2〕との混練物に添加してもよい。

[0050] 他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー1、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂などのスチレン系樹脂；メチルメタクリレート系重合体、メチルメタクリレートスチレン共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマーなどのポリアミド；ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーン変性樹脂；アクリルゴム、アクリル系熱可塑性エラストマー、シリコーンゴム；SEPS、SEBS、SISなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；

I R、E P R、E P D Mなどのオレフィン系ゴムなどが挙げられる。本発明のメタクリル樹脂組成物に含有し得る他の重合体の量は好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%である。

[0051] 本発明の好ましい実施形態に係るメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とポリカーボネート樹脂若しくはポリエステル樹脂とを含有するものである。ポリカーボネート樹脂若しくはポリエステル樹脂を含有することによって、位相差の調整が容易なメタクリル樹脂組成物を得ることができる。ポリカーボネート樹脂若しくはポリエステル樹脂の量は、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕の合計量100質量部に対して、好ましくは1～10質量部、より好ましくは2～7質量部、さらに好ましくは3～6質量部である。

[0052] 本発明のより好ましい実施形態に係るメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とポリカーボネート樹脂とを含有するものである。本発明に用いられるポリカーボネート樹脂は、相溶性の観点から芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。ポリカーボネート樹脂は、多官能ヒドロキシ化合物と炭酸エステル形成性化合物との反応によって得られる重合体である。成形体の位相差を小さくし易いという観点から、ポリカーボネート樹脂の量は、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕の合計量100質量部に対して、好ましくは1～10質量部、より好ましくは2～7質量部、さらに好ましくは3～6質量部である。

[0053] 本発明に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、その製造方法によって特に限定されない。例えば、ホスゲン法（界面重合法）、溶融重合法（エステル交換法）などが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、溶融重合法で製造したポリカーボネート樹脂に末端ヒドロキシ基量を調整するための後処理を施したものであってもよい。

[0054] ポリカーボネート樹脂を製造するための原料である多官能ヒドロキシ化合物としては、置換基を有していてもよい4，4'-ジヒドロキシビフェニル類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）アルカン類；置

置換基を有していてもよいビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル類；置換基を有していてもよいビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド類；置換基を有していてもよいビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド類；置換基を有していてもよいビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン類；置換基を有していてもよいビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）フルオレン類；置換基を有していてもよいジヒドロキシ－*p*－ターフェニル類；置換基を有していてもよいジヒドロキシ－*p*－クォーターフェニル類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）ピラジン類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）メンタン類；置換基を有していてもよいビス〔２－（４－ヒドロキシフェニル）－２－プロピル〕ベンゼン類；置換基を有していてもよいジヒドロキシナフタレン類；置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン類；置換基を有していてもよいポリシロキサン類；置換基を有していてもよいジヒドロパーフルオロアルカン類などが挙げられる。

[0055] これらの多官能ヒドロキシ化合物の中でも、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－フェニルフェニル）プロパン、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，２－ビス（３，５－ジブromo－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、 α ， ω －ビス〔３－（２－ヒドロキシフェニル）プロピル〕ポリジメチルシロキサン、レゾルシン、２，７－ジヒドロキシナフタレンが好ましく、特に２，２－ビス（

4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

[0056] 炭酸エステル形成性化合物としては、ホスゲンなどの各種ジハロゲン化カルボニルや、クロロホーメートなどのハロホーメート、ビスアリールカーボネートなどの炭酸エステル化合物が挙げられる。この炭酸エステル形成性化合物の量は、多官能ヒドロキシ化合物との反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜調整すればよい。

[0057] 重合反応は、通常、酸結合剤の存在下に溶媒中で行われる。酸結合剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどの三級アミン；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの四級アンモニウム塩；テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどの四級ホスホニウム塩などが挙げられる。さらに、所望により、この反応系に亜硫酸ナトリウムやヒドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。酸結合剤の量は、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜調整すればよい。具体的には、原料の多官能ヒドロキシ化合物の水酸基1モル当たり、1当量もしくはそれより過剰な量、好ましくは1～5当量の酸結合剤を使用すればよい。

[0058] また、反応には、公知の末端停止剤や分岐剤を用いることができる。末端停止剤としては、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-パーフルオロニルフェノール、p-（パーフルオロニルフェニル）フェノール、p-（パーフルオロキシルフェニル）フェノール、p-tert-パーフルオロブチルフェノール、1-（p-ヒドロキシベンジル）パーフルオロデカン、p-[2-(1H, 1H-

パーフルオロトリドデシルオキシ) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル] フェノール、3, 5-ビス (パーフルオロヘキシルオキシカルボニル) フェノール、p-ヒドロキシ安息香酸パーフルオロドデシル、p-(1H, 1H-パーフルオロオクチルオキシ) フェノール、2H, 2H, 9H-パーフルオロノナン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-テトラフロロ-2-プロパノールなどが挙げられる。

[0059] 分岐剤としては、フロログリシン、ピロガロール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -2-ヘプテン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキシフェニル) -3-ヘプテン、2, 4-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 3, 5-トリス (2-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス [4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン、2, 4-ビス [2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-プロピル] フェノール、2, 6-ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) プロパン、テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、テトラキス [4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル) フェノキシ] メタン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌル酸、3, 3-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、3, 3-ビス (4-ヒドロキシアリール) オキシインドール、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブロモイサチンなどが挙げられる。

[0060] ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート単位以外に、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテルもしくはポリシロキサン構造などを有する単位を含有しているものであってもよい。

[0061] 位相差を所望の値に制御しやすく、透明性に優れる成形体を得るという観

点から、300℃、1.2KgでのMVR値が、好ましくは1～10万cm³/10分、より好ましくは80～400cm³/10分、さらに好ましくは100～300cm³/10分、よりさらに好ましくは130～250cm³/10分、最も好ましくは150～230cm³/10分であるポリカーボネート樹脂か、またはゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算した重量平均分子量が、好ましくは5000～75000、より好ましくは13000～32000、さらに好ましくは14000～30000、よりさらに好ましくは15000～28000、最も好ましくは18000～27000であるポリカーボネート樹脂が好ましく用いられる。ポリカーボネート樹脂のMVR値または分子量の調節は末端停止剤や分岐剤の量を調整することによって行うことができる。

[0062] フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレイ、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。本発明のメタクリル樹脂組成物に含有し得るフィラーの量は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下である。

[0063] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単体で樹脂の酸化劣化防止に効果を有するものである。例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との併用がより好ましい。

リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤とを併用する場合、リン系酸化防止剤の使用量：ヒンダードフェノール系酸化防止剤の使用量は、質量比で、1：5～2：1が好ましく、1：2～1：1がより好ましい。

[0064] リン系酸化防止剤としては、2,2-メチレンビス（4,6-ジtert-ブチ

ルフェニル) オクチルホスファイト (ADEKA社製; 商品名: アデカスタブHP-10)、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト (BASF社製; 商品名: IRGAFOS 168)、3, 9-ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン (ADEKA社製; 商品名: アデカスタブPEP-36) などが好ましい。

[0065] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (BASF社製; 商品名 IRGANOX 1010)、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (BASF社製; 商品名 IRGANOX 1076) などが好ましい。

[0066] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。

該熱劣化防止剤としては、2-tert-ブチル-6- (3'-tert-ブチル-5'-メチル-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート (住友化学社製; 商品名 スミライザーGM)、2, 4-ジ-tert-アミル-6- (3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシ- α -メチルベンジル) フェニルアクリレート (住友化学社製; 商品名 スミライザーGS) などが好ましい。

[0067] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、または波長380~450 nmに

おけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0068] ベンゾトリアゾール類は紫外線被照による着色などの光学特性低下を抑制する効果が高いので、本発明のメタクリル樹脂組成物をかかる特性が要求される用途に適用する場合に用いる紫外線吸収剤として好ましい。ベンゾトリアゾール類としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール(BASF社製; 商品名TINUVIN329)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール(BASF社製; 商品名TINUVIN234)、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール](ADEKA社製; LA-31)などが好ましい。

[0069] また、波長380~450nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤は、得られる成形体の黄色味を抑制できる。このような紫外線吸収剤としては、2-エチル-2'-エトキシオキサリアニリド(クラリアントジャパン社製; 商品名サンデュボアVSU)などが挙げられる。

これら紫外線吸収剤の中、紫外線被照による樹脂劣化が抑えられるという観点からベンゾトリアゾール類が好ましく用いられる。

[0070] また、波長380nm付近の波長を効率的に吸収したい場合は、トリアジン類の紫外線吸収剤が好ましく用いられる。このような紫外線吸収剤としては、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン(ADEKA社製; LA-F70)や、その類縁体であるヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤(BASF社製; TINUVIN477やTINUVIN460)などが挙げられる。

[0071] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ は、次のようにして測定する。シクロヘキサン1Lに紫外線吸収剤10.00mgを添加し、目

視による観察で未溶解物がないように溶解させる。この溶液を $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ の石英ガラスセルに注入し、日立製作所社製 U-3410 型分光光度計を用いて、波長 $380 \sim 450\text{ nm}$ での吸光度を測定する。紫外線吸収剤の分子量 (M_{UV}) と、測定された吸光度の最大値 (A_{max}) とから次式により計算し、モル吸光係数の最大値 ε_{max} を算出する。

$$\varepsilon_{max} = [A_{max} / (10 \times 10^{-3})] \times M_{UV}$$

[0072] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有すると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類が挙げられる。

[0073] 滑剤としては、例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、硬化油などが挙げられる。

[0074] 離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。本発明においては、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、その割合は特に制限されないが、高級アルコール類の使用量：グリセリン脂肪酸モノエステルの使用量は、質量比で、2.5 : 1 ~ 3.5 : 1 が好ましく、2.8 : 1 ~ 3.2 : 1 がより好ましい。

[0075] 高分子加工助剤としては、通常、乳化重合法によって製造できる、 $0.05 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径を有する重合体粒子を用いる。該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に 5 dl/g 以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒

子が好ましいものとして挙げられる。高分子加工助剤は、極限粘度が3～6 d l / g であることが好ましい。極限粘度が小さすぎると成形性の改善効果が低い傾向がある。極限粘度が大きすぎるとメタクリル樹脂組成物の成形加工性の低下を招く傾向がある。具体的には、三菱レイヨン社製メタブレナーPシリーズや、ロームアンドハース社製、ダウケミカル社製、呉羽化学社製のパラロイドシリーズが挙げられる。本発明のフィルムまたはシートに配合する高分子加工助剤の量は、アクリル系樹脂に対して0.1質量部以上、5質量部以下であることが好ましい。配合量が0.1質量部以下であると良好な加工特性が得られず、配合量が5質量部以上であると表面性の悪化などの問題が生じる。

[0076] 耐衝撃性改質剤としては、アクリル系ゴムもしくはジエン系ゴムをコア層成分として含むコアシェル型改質剤；ゴム粒子を複数包含した改質剤などが挙げられる。

[0077] 有機色素としては、紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。

[0078] 光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン系架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

[0079] 蛍光体としては、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂白剤などが挙げられる。

[0080] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有し得る、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、および蛍光体の合計量は、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。

[0081] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、その製造方法によって特に限定されない。例えば、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕とポリカーボネート樹脂などの他の重合体とを溶融混練することによって、メタクリル樹脂組

成物を製造することができる。溶融混練は、例えば、ニーダールーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの溶融混練装置を用いて行うことができる。混練時の温度は、メタクリル樹脂〔1〕、メタクリル樹脂〔2〕および他の重合体の軟化温度に応じて適宜調節すればよいが、通常150℃～300℃の範囲内の温度で混練する。また混練時の剪断速度は、10～5000 s e c^{-1} の範囲内で調整可能である。またメタクリル樹脂とポリカーボネート樹脂とを溶融混練する場合、メタクリル樹脂〔1〕またはメタクリル樹脂〔2〕またはそれらの樹脂組成物の溶融粘度 (η_A) と、ポリカーボネート系樹脂の溶融粘度 (η_B) との相対粘度 (η_B / η_A) が1.0以下になる条件で溶融混練することが好ましい。

[0082] メタクリル樹脂組成物の別の製造方法として、メタクリル樹脂〔1〕および他の重合体の存在下にメタクリル樹脂〔2〕の原料である単量体を重合することによって、メタクリル樹脂組成物を製造する方法がある。かかる重合は、メタクリル樹脂〔2〕の製造のための重合方法と同様にして行うことができる。メタクリル樹脂〔1〕および他の重合体の存在下にメタクリル樹脂〔2〕の原料である単量体を重合することによる製造方法は、メタクリル樹脂〔1〕とメタクリル樹脂〔2〕と他の重合体とを溶融混練することによって製造する方法に比べて、メタクリル樹脂に掛かる熱履歴が短くなるので、メタクリル樹脂の熱分解が抑制され、着色や異物の少ない成形体が得られやすい。

[0083] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の総含有量が、メタクリル樹脂〔1〕およびメタクリル樹脂〔2〕の合計量に対して、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0084] 本発明のメタクリル樹脂組成物をGPCにて測定して決定されるMwは、好ましくは50000～150000、より好ましくは52000～120000、さらに好ましくは55000～100000である。本発明のメタクリル樹脂組成物をGPCにて測定して決定される分子量分布は、好ましく

は1.2～2.5、より好ましくは1.3～2.0である。Mwや分子量分布がこの範囲にあると、メタクリル樹脂組成物の成形加工性が良好となり、耐衝撃性や靱性に優れた成形体を得易くなる。

[0085] 本発明のメタクリル樹脂組成物を230℃および3.8kg荷重の条件で測定して決定されるメルトフローレートは、好ましくは0.1g/10分以上、より好ましくは0.2～30g/10分、さらに好ましくは0.5～20g/10分、最も好ましくは1.0～10g/10分である。

[0086] また、本発明のメタクリル樹脂組成物を測定して決定されるガラス転移温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは123℃以上、さらに好ましくは124℃以上である。メタクリル樹脂組成物のガラス転移温度の上限は特に制限はないが、好ましくは130℃である。

[0087] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、保存、運搬、または成形時の利便性を高めるために、ペレットなどの形態にすることができる。

[0088] 本発明の成形体は本発明のメタクリル樹脂組成物からなる。本発明の成形体の製造法は特に限定されない。例えばTダイ法（ラミネート法、共押出法など）、インフレーション法（共押出法など）、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法（インサート法、二色法、プレス法、コアバック法、サンドイッチ法など）などの溶融成形法ならびに溶液キャスト法などが挙げられる。これらのうち、生産性の高さ、コストなどの点から、Tダイ法、インフレーション法または射出成形法が好ましい。成形体の種類に制限はないが、フィルム（厚さ5μ以上250μm以下の平面状成形体）やシート（250μmより厚い平面状成形体）が好ましいものとして挙げられ、その中でも特にフィルムが好ましい。

[0089] 本発明の成形体の一形態であるフィルムまたはシートは、溶液キャスト法、溶融流延法、押出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などによって製造することができる。これらのうち、透明性に優れ、改善された靱性を持ち、取扱い性に優れ、靱性と表面硬度および剛性とのバランスに優れたフィルムまたはシートを得ることができるという観点から、押出成形法が

好ましい。押出機から吐出されるメタクリル樹脂組成物の温度は好ましくは 160～270℃、より好ましくは 220～260℃に設定する。

[0090] 押出成形法のうち、良好な表面平滑性、良好な鏡面光沢、低ヘイズのフィルムまたはシートが得られるという観点から、メタクリル樹脂組成物を熔融状態でTダイから押出し、次いでそれを二つ以上の鏡面ロールまたは鏡面ベルトで挟持して成形することを含む方法が好ましい。

鏡面ロールまたは鏡面ベルトは金属製であることが好ましい。一对の鏡面ロールまたは鏡面ベルトの間の線圧は好ましくは 10N/mm以上、より好ましくは 30N/mm以上である。

[0091] また、鏡面ロールまたは鏡面ベルトの表面温度は共に 130℃以下であることが好ましい。また、一对の鏡面ロール若しくは鏡面ベルトは、少なくとも一方の表面温度が 60℃以上であることが好ましい。このような表面温度に設定すると、押出機から吐出されるメタクリル樹脂組成物を自然放冷よりも速い速度で冷却することができ、表面平滑性に優れ且つヘイズの低いフィルムまたはシートを製造し易い。押出成形で得られる未延伸フィルムまたはシートの厚さは、10～300μmであることが好ましい。フィルムのヘイズは、厚さ 100μmにおいて、好ましくは 0.5%以下、より好ましくは 0.3%以下である。

[0092] フィルムまたはシート状に成形された本発明のメタクリル樹脂組成物に、延伸処理を施してもよい。延伸処理によって機械的強度が高まり、ひび割れし難いフィルムを得ることができる。延伸方法は特に限定されず、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、チューブラー延伸法などが挙げられる。均一に延伸でき高い強度のフィルムが得られるという観点から、延伸時の温度の下限はメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度より 10℃高い温度であり、延伸時の温度の上限はメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度より 40℃高い温度である。延伸は通常 100～5000%/分で行われる。延伸の後、熱固定を行うことによって、熱収縮の少ないフィルムを得ることができる。延伸後のフィルムの厚さは 10～200μmであることが好ましい。。

- [0093] 本発明の成形体の一形態であるフィルムまたはシートの表面に機能層を設けてもよい。機能層としては、ハードコート層、アンチグレア層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層、防眩層、静電気防止層、防汚層、微粒子などの易滑性層等が挙げられる。
- [0094] 本発明の成形体の一形態であるフィルムまたはシートの表面に接着剤層を設けてもよい。接着剤層を構成する接着剤として、例えば、水系接着剤、溶剤系接着剤、ホットメルト系接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤などを用いることができる。これらのうち、水系接着剤および活性エネルギー線硬化型接着剤が好適である。
- [0095] 水系接着剤としては、特に限定されないが、例えば、ビニルポリマー系、ゼラチン系、ビニル系ラテックス系、ポリウレタン系、イソシアネート系、ポリエステル系、エポキシ系等を例示できる。このような水系接着剤には、必要に応じて、架橋剤や他の添加剤、酸等の触媒も配合することができる。前記水系接着剤としては、ビニルポリマーを含有する接着剤などを用いることが好ましく、ビニルポリマーとしては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。またポリビニルアルコール系樹脂には、ホウ酸やホウ砂、グルタルアルデヒドやメラミン、シュウ酸などの水溶性架橋剤を含有することができる。特に偏光子としてポリビニルアルコール系のポリマーフィルムを用いる場合には、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する接着剤を用いることが、接着性の点から好ましい。さらには、アセトアセチル基を有するポリビニルアルコール系樹脂を含む接着剤が耐久性を向上させる点からより好ましい。前記水系接着剤は、通常、水溶液からなる接着剤として用いられ、通常、0.5～60重量%の固形分を含有してなる。
- [0096] 活性エネルギー線硬化型接着剤としては、単官能および二官能以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物やビニル基を有する化合物を硬化性成分として用いる他、エポキシ化合物やオキセタン化合物と光酸発生剤とを主体とする光カチオン型硬化成分を使用することもできる。活性エネルギー線としては、電子線や紫外線を用いることができる。

[0097] 本発明のアクリル系熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形体は、各種用途の部材にすることができる。具体的な用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板等の看板部品やマーキングフィルム；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイ等のディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリア等の照明部品；家具、ペンダント、ミラー等のインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根等の建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバー、自動車内装部材、バンパーなどの自動車外装部材等の輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機、携帯電話、パソコン等の電子機器部品；保育器、レントゲン部品等の医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓等の機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板等の光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁等の交通関係部品；その他、温室、大型水槽、箱水槽、浴室部材、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、溶接時の顔面保護用マスク、太陽電池のバックシート、フレキシブル太陽電池用フロントシート；パソコン、携帯電話、家具、自動販売機、浴室部材などに用いる表面材料等が挙げられる。

本発明のアクリル系熱可塑性樹脂組成物と、鋼材、プラスチック、木材、ガラス等からなる基材とを共押し出しすることによって透明性、耐熱性に優れた展開として、壁紙；自動車内装部材表面；バンパーなどの自動車外装部材表面；携帯電話表面；家具表面；パソコン表面；自動販売機表面；浴槽などの浴室部材表面等にも好適に用いることができる。

[0098] 本発明の成形体の一形態であるフィルムまたはシートは透明性、耐熱性が高いため、光学用途に好適であり、偏光子保護フィルム、液晶保護板、携帯

型情報端末の表面材、携帯型情報端末の表示窓保護フィルム、導光フィルム、銀ナノワイヤーやカーボンナノチューブを表面に塗布した透明導電フィルム、各種ディスプレイの前面板用途に特に好適である。特に、メタクリル樹脂とポリカーボネート樹脂とを含むメタクリル樹脂組成物からなる本発明のフィルムまたはシートは、所望の位相差を付与できるため、偏光子保護フィルム、位相差フィルム等の光学用途として好適である。

本発明のフィルムまたはシートは透明性、耐熱性が高いため、光学用途以外の用途として、IRカットフィルムや、防犯フィルム、飛散防止フィルム、加飾フィルム、金属加飾フィルム、シュリンクフィルム、インモールドラベル用フィルムに使用することができる。

[0099] 本発明の成形体の一形態であるフィルムを偏光子保護フィルムや位相差フィルムとして用いる場合、偏光子フィルムの片面だけに積層しても良いし、両面に積層してもよい。偏光子フィルムと積層する際は、接着層や粘着層を介して積層することができる。偏光子フィルムとしては、ポリビニルアルコール系樹脂とヨウ素からなる延伸フィルムを用いることができ、その膜厚は $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。

実施例

[0100] 以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、物性値等の測定は以下の方法によって実施した。

[0101] (重合転化率)

島津製作所社製ガスクロマトグラフ GC-14Aに、カラムとしてGL Sciences Inc. 製 InertCap 1 ($df=0.4\mu\text{m}$ 、 $0.25\text{mm I.D.}\times 60\text{m}$)を繋ぎ、インジェクション温度を 180°C に、検出器温度を 180°C に、カラム温度を 60°C (5分間保持)から昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温して、10分間保持する条件にて測定を行い、この結果に基づいて重合転化率を算出した。

[0102] (M_w 、分子量分布)

Mwおよび分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて下記の条件でクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値を算出した。

GPC装置：東ソー株式会社製、HLC-8320

検出器：示差屈折率検出器

カラム：東ソー株式会社製のTSK gel Super Multipore HZM-Mの2本とSuper HZ4000を直列に繋いだものを用いた。

溶離剤：テトラヒドロフラン

溶離剤流量：0.35 ml / 分

カラム温度：40℃

検量線：標準ポリスチレン10点のデータを用いて作成

[0103]（三連子表示のシンジオタクティシティ（rr））

各実施例および比較例で得られたメタクリル樹脂またはメタクリル樹脂組成物（ポリカーボネート樹脂が含まれている場合はその中から抽出によって得られるメタクリル樹脂）について¹H-NMR測定を実施した。TMSを0 ppmとした際の0.6～0.95 ppmの領域の面積（X）、0.6～1.35 ppmの領域の面積（Y）とを計測し、式： $(X/Y) \times 100$ にて算出した値を三連子表示のシンジオタクティシティ（rr）（%）とした。

装置：核磁気共鳴装置（Bruker社製 ULTRA SHIELD 400 PLUS）

溶媒：重クロロホルム

測定核種：¹H

測定温度：室温

積算回数：64回

[0104]（ガラス転移温度）

実施例で得られたメタクリル樹脂組成物を、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量測定装置（島津製作所製、DSC-50（品番））を用い

て、230℃まで昇温し、次いで室温まで冷却し、その後、室温から230℃までを10℃/分で昇温させる条件にてDSC曲線を測定した。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度とした。

[0105] (メルトフローレート (MFR))

JIS K7210に準拠して、230℃、3.8kg荷重、10分間の条件で測定した。

[0106] (曲げ強度)

実施例で得られたメタクリル樹脂組成物を230℃にて射出成形して、80mm×10mm×厚さ4.0mmの試験片(B)を得た。試験片(B)を用いてJIS K7171に準じて、オートグラフ(株式会社島津製作所製)を使用して、23℃における3点曲げを実施し、最大点応力を曲げ強度とした。

[0107] (厚さ変動率)

実施例で得られたメタクリル樹脂組成物を80℃で12時間乾燥させた。20mmφ単軸押出機(OC S社製)を用いて、樹脂温度260℃にて、メタクリル樹脂組成物を150mm幅のTダイから押し出し、それを冷却ロールにて引き取り、幅100mm、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。

未延伸フィルムの最小厚さ $D_{\min}$ [mm]と最大厚さ $D_{\max}$ [mm]を求め、次式で定義

される厚さ変動率を求めた。

$$\text{フィルムの厚さ変動率 (\%)} = \{ (D_{\max} - D_{\min}) / D_{\min} \} \times 100$$

厚さ変動率の良否を下記基準で表示した。

A: 厚さ変動率が5%未満である。

B: 厚さ変動率が5~20%である。

C: 厚さ変動率が20%を超える。

[0108] (表面平滑性)

上記した未延伸フィルムの表面を目視により観察し、表面平滑性の良否を

下記基準で表示した。

A：表面が平滑で良好である。

B：表面に凹凸がある。

[0109] (ヘイズ)

J I S K 7 1 3 6 に準拠して、ヘイズメータ（村上色彩研究所製、HM-150）を用いて、上記した未延伸フィルムのヘイズを測定した。

[0110] (加熱収縮率)

上記した未延伸フィルムを、50mm×40mmに切り出し、チャック間40mmになるように引張試験機（島津製作所製、AG-1S 5kN）にセットし、ガラス転移温度+15℃の延伸温度、一方向500%/分の延伸速度、一方向2倍の延伸倍率で延伸し、10秒間保持し、次いで急冷して、厚さ100μmの延伸フィルムを作製した。

得られた延伸フィルムに70mmの長さの直線を記入し、110℃の温度に保たれた強制温風循環式恒温オーブン内で30分間加熱した。その後、記入した直線の長さ（L（mm））をものさしで読取り、下記式により加熱収縮率を求めた。

$$\text{加熱収縮率（\%）} = (70 - L) / 70 \times 100$$

[0111] (全光線透過率)

実施例で得られたメタクリル樹脂組成物を230℃にて熱プレス成形して、50mm×50mm×厚さ3.2mmの試験片（A）を得た。J I S K 7 3 6 1-1 に準じて、ヘイズメータ（村上色彩研究所製、HM-150）を用いて試験片（A）の全光線透過率を測定した。

[0112] (イエロインデックス（YI）)

上記した試験片（A）を、測色色差計（日本電色工業株式会社製、ZE-2000）を用い、J I S Z 8 7 2 2 に準拠して光路長3.2mmで測定した。

YIの良否を下記基準で表示した。

A：YIが5未満である。

B : Y I が5以上である。

[0113] (膜厚方向の位相差 (R t h))

上記した未延伸フィルムを、50mm×40mmに切り出し、チャック間20mmになるように引張試験機（島津製作所製、AG-1S 5kN）にセットし、ガラス転移温度+20℃の延伸温度、一方向500%/分の延伸速度、一方向2倍の延伸倍率で延伸し、10秒間保持後、急冷して、厚さ100μmの延伸フィルムを作製した。

延伸フィルムから、40mm×30mmの試験片を切り出した。この試験片を、自動複屈折計（王子計測株式会社製 KOBRA-WR）を用いて、温度23±2℃、湿度50±5%において、波長590nm、40°傾斜方向の位相差値から3次元屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を求め、厚さ方向位相差 $Rth = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$ を計算した。試験片の厚さ d は、デジマティックインジケータ（株式会社ミットヨ製）を用いて測定し、屈折率 n は、デジタル精密屈折計（カルニュー光学工業株式会社 KPR-20）で測定した。

[0114] 製造例1

攪拌翼と三方コックが取り付けられた5Lのガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレントラミン3.19g (13.9mmol)、濃度0.45Mのイソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムのトルエン溶液68.6g (39.6mmol)、および濃度1.3Mのsec-ブチルリチウムの溶液（溶媒：シクロヘキサン95質量%、n-ヘキサン質量5%）7.91g (13.2mmol)を仕込んだ。攪拌しながら、これに、20℃にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル550gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、20℃で90分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は100%であった。

得られた溶液にトルエン1500gを加えて希釈した。次いで、該希釈液

をメタノール100kgに注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を80℃、140Paにて24時間乾燥して、Mwが58900で、分子量分布が1.06で、シンジオタクティシティ（rr）が74%で、ガラス転移温度が130℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔1-1〕を得た。

[0115] 製造例2

攪拌翼と三方コックが取り付けられた5Lのガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレントトラミン2.49g（10.8mmol）、濃度0.45Mのイソブチルビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムのトルエン溶液53.5g（30.9mmol）、および濃度1.3Mのsec-ブチルリチウムの溶液（溶媒：シクロヘキサン95質量%、n-ヘキサン5質量%）6.17g（10.3mmol）を仕込んだ。攪拌しながら、これに、20℃にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル550gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、20℃で90分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は100%であった。

得られた溶液にトルエン1500gを加えて希釈した。次いで、該希釈液をメタノール100kgに注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を80℃、140Paにて24時間乾燥して、Mwが81400で、分子量分布が1.08で、シンジオタクティシティ（rr）が73%で、ガラス転移温度が131℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔1-2〕を得た。

[0116] 製造例3

攪拌翼と三方コックが取り付けられた5Lのガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレントトラミン2.49g（10.8mmol）、濃度0.45Mのイソブチルビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-

メチルフェノキシ) アルミニウムのトルエン溶液 53.5 g (30.9 mmol)、および濃度 1.3 M の *sec*-ブチルリチウムの溶液 (溶媒: シクロヘキサン 95 質量%、*n*-ヘキサン 5 質量%) 6.17 g (10.3 mmol) を仕込んだ。攪拌しながら、これに、 -20°C にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル 550 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、 -20°C にて 180 分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの転化率は 100% であった。

得られた溶液にトルエン 1500 g を加えて希釈した。次いで、該希釈液をメタノール 100 kg に注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を 80°C 、140 Pa にて 24 時間乾燥して、 M_w が 96100 で、分子量分布が 1.07 で、シンジオタクティシティ (*rr*) が 83% で、ガラス転移温度が 133°C で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が 100 質量% であるメタクリル樹脂〔1-3〕を得た。

[0117] 製造例 4

攪拌機および採取管が取り付けられたオートクレーブ内を窒素で置換した。これに、精製されたメタクリル酸メチル 100 質量部、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) (水素引抜能: 1%、1 時間半減期温度: 83°C) 0.0052 質量部、および *n*-オクチルメルカプタン 0.28 質量部を入れ、攪拌して、原料液を得た。かかる原料液中に窒素を送り込み、原料液中の溶存酸素を除去した。

オートクレーブと配管で接続された槽型反応器に容量の 2/3 まで原料液を入れた。温度を 140°C に維持して先ずバッチ方式で重合反応を開始させた。重合転化率が 55 質量% になったところで、平均滞留時間 150 分となる流量で、原料液をオートクレーブから槽型反応器に供給し、且つ原料液の供給流量に相当する流量で、反応液を槽型反応器から抜き出して、温度 140°C に維持し、連続流通方式の重合反応に切り替えた。切り替え後、定常状態における重合転化率は 55 質量% であった。

[0118] 定常状態になった槽型反応器から抜き出される反応液を、平均滞留時間 2

分間となる流量で内温 230℃ の多管式熱交換器に供給して加温した。次いで加温された反応液を断熱フラッシュ蒸発器に導入し、未反応単量体を主成分とする揮発分を除去して、溶融樹脂を得た。揮発分が除去された溶融樹脂を内温 260℃ の二軸押出機に供給してストランド状に吐出し、ペレタイザーでカットして、Mw が 82000 で、分子量分布が 1.85 で、シンジオタクティシティ (rr) が 52% で、ガラス転移温度が 120℃ で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が 100 質量% であるペレット状のメタクリル樹脂〔2-1〕を得た。

[0119] 製造例 5

n-オクチルメルカプタンの量を 0.30 質量部に変更した以外は製造例 4 と同じ操作を行って、Mw が 76400 で、分子量分布が 1.81 で、シンジオタクティシティ (rr) が 53% で、ガラス転移温度が 119℃ で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が 100 質量% であるメタクリル樹脂〔2-2〕を得た。

[0120] 製造例 6

メタクリル酸メチル 100 質量部を、メタクリル酸メチル 99 質量部およびアクリル酸メチル 1 質量部に変更し、且つ n-オクチルメルカプタンの量を 0.26 質量部に変更した以外は製造例 4 と同じ操作を行って、Mw が 88900 で、分子量分布が 1.88 で、シンジオタクティシティ (rr) が 51% で、ガラス転移温度が 118℃ で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が 99.3 質量% であるメタクリル樹脂〔2-3〕を得た。

[0121] 製造例 7

2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) の量を 0.0080 質量部に変更し、n-オクチルメルカプタンの量を 0.40 質量部に変更し、槽型反応器の温度を 120℃ に変更し、且つ平均滞留時間を 120 分に変更した以外は製造例 4 と同じ操作を行って、Mw が 57800 で、分子量分布が 1.82 で、シンジオタクティシティ (rr) が 56% で、ガラス転移

温度が122℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔2-4〕を得た。

[0122] 製造例8

n-オクチルメルカプタン)の量を0.42質量部に変更した以外は製造例4と同じ操作を行って、Mwが55500で、分子量分布が1.76で、シンジオタクティシティ(r r)が50%で、ガラス転移温度が118℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔2-5〕を得た。

[0123] 製造例9

メタクリル酸メチル100質量部を、メタクリル酸メチル93.7質量部およびアクリル酸メチル6.3質量部に変更し、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)の量を0.0075質量部に変更し、n-オクチルメルカプタンの量を0.25質量部に変更し、槽型反応器の温度を180℃に変更し、且つ平均滞留時間を60分に変更した以外は製造例4と同じ操作を行って、Mwが84300で、分子量分布が2.18で、シンジオタクティシティ(r r)が47%で、ガラス転移温度が115℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が95質量%であるメタクリル樹脂〔2-6〕を得た。

[0124] 製造例10

2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)の量を0.32質量部に変更し、n-オクチルメルカプタンの量を0.32質量部に変更し、槽型反応器の温度を60℃に変更し、且つ平均滞留時間を300分に変更した以外は製造例4と同じ操作を行って、Mwが78600で、分子量分布が1.79で、シンジオタクティシティ(r r)が64%で、ガラス転移温度が124℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔3-1〕を得た。

[0125] 製造例11

n-オクチルメルカプタンの量を0.225質量部に変更した以外は製造

例4と同じ操作を行って、Mwが103600で、分子量分布が1.81で、シンジオタクティシティ（rr）が52%で、ガラス転移温度が120℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔2-7〕を得た。

[0126] <実施例1>

メタクリル樹脂〔1-1〕50質量部およびメタクリル樹脂〔2-1〕50質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル（東洋精機株式会社製）にて230℃で3分間溶融混練してメタクリル樹脂組成物〔1〕を製造した。メタクリル樹脂組成物〔1〕の評価結果を表1に示す。表中、MMAユニット含有量は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合を意味する。

[0127] [表1]

表1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
メタクリル樹脂〔1-1〕 [質量部]	50	50	50	70	40	50
メタクリル樹脂〔2-1〕 [質量部]	50	50	50	30		
メタクリル樹脂〔2-2〕 [質量部]					60	50
加工助剤 [質量部]		1				
紫外線吸収剤 [質量部]			1			
メタクリル樹脂組成物	〔1〕	〔2〕	〔3〕	〔4〕	〔5〕	〔6〕
MMAユニット含量[質量%]	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	72,200	77,500	72,200	68,200	71,500	68,600
分子量分布	1.43	1.54	1.43	1.27	1.58	1.40
三連子表示のシンジオタクティシティ(rr)[%]	61.8	61.8	61.8	66.7	61.0	62.0
ガラス転移温度 [°C]	125	125	125	127	124	125
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	2.6	2.6	2.6	2.4	2.9	2.6
曲げ強度 [MPa]	102	105	102	104	97	99
厚さ変動率	A	A	A	B	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A	A
加熱収縮率 [%]	5.7	6.0	5.7	4.2	8.1	7.1
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92
イロインデックス(YI)	A	A	A	A	A	A

[0128] <実施例 2>

メタクリル樹脂〔1-1〕50質量部、メタクリル樹脂〔2-1〕50質量部、および加工助剤（パラロイドK125-P；呉羽化学製）1質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル（東洋精機株式会社製）にて230℃で3分間溶融混練してメタクリル樹脂組成物〔2〕を製造した。メタクリル樹脂組成物〔2〕の評価結果を表1に示す。

[0129] <実施例 3>

メタクリル樹脂〔1-1〕50質量部、メタクリル樹脂〔2-1〕50質量部、および紫外線吸収剤（アデカスタブLA-31；ADEKA製）1質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル（東洋精機株式会社製）にて230℃で3分間溶融混練してメタクリル樹脂組成物〔3〕を製造した。メタクリル樹脂組成物〔3〕の評価結果を表1に示す。

[0130] <実施例 4～12>

表1および表2に示す配合にて、実施例1と同じ方法で、メタクリル樹脂組成物〔4〕～〔12〕を製造した。メタクリル樹脂組成物〔4〕～〔12〕の評価結果を表1および表2に示す。

[0131]

[表2]

表 2

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
メタクリル樹脂〔1-1〕 [質量部]	60	60				
メタクリル樹脂〔1-2〕 [質量部]			50	50	50	
メタクリル樹脂〔1-3〕 [質量部]						40
メタクリル樹脂〔2-2〕 [質量部]	40					
メタクリル樹脂〔2-3〕 [質量部]		40				
メタクリル樹脂〔2-4〕 [質量部]			50			
メタクリル樹脂〔2-5〕 [質量部]				50		60
メタクリル樹脂〔2-6〕 [質量部]					50	
メタクリル樹脂組成物	〔7〕	〔8〕	〔9〕	〔10〕	〔11〕	〔12〕
MMAユニット含量[質量%]	100	99.7	100	100	97.5	100
重量平均分子量(Mw)	72,600	73,800	69,600	68,400	82,900	71,700
分子量分布	1.44	1.36	1.56	1.53	1.62	1.68
三連子表示のシジジオクティンティ(rr)[%]	62.0	61.0	62.0	62.0	60.0	63.0
ガラス転移温度 [°C]	126	126	124	124	123	124
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	2.7	2.2	4.0	2.4	2.7	3.4
曲げ強度 [MPa]	102	106	93	95	114	104
厚さ変動率	A	A	A	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A	A
加熱収縮率 [%]	5.9	5.5	5.8	7.6	8.0	6.3
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92
イロインデックス(YI)	A	A	A	A	A	A

[0132] <比較例 1>

メタクリル樹脂〔2-2〕を、ラボプラストミル（東洋精機株式会社製）にて230℃で3分間溶融混練した後、実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。

[0133]

[表3]

表 3

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
メタクリル樹脂〔1-1〕 [質量部]			100		30	50
メタクリル樹脂〔1-2〕 [質量部]				100		
メタクリル樹脂〔2-1〕 [質量部]					70	
メタクリル樹脂〔2-2〕 [質量部]	100					
メタクリル樹脂〔2-5〕 [質量部]		100				
メタクリル樹脂〔3-1〕 [質量部]						50
メタクリル樹脂組成物	〔2-2〕	〔2-5〕	〔1-1〕	〔1-2〕	〔13〕	〔14〕
MMAユニット含量[質量%]	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	76,400	55,500	58,900	81,400	76,800	78,500
分子量分布	1.81	1.76	1.06	1.08	1.62	1.51
三連子表示のシジジオクティンティ(rr)[%]	53.0	50.0	74.0	73.0	58.2	70.0
ガラス転移温度 [°C]	119	118	130	131	123	127
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	3.6	10	2.1	0.9	2.7	1.5
曲げ強度 [MPa]	90	60	105	120	98	103
厚さ変動率	A	A	C	C	A	C
表面平滑性	A	A	B	B	A	B
加熱収縮率 [%]	19	22	3.1	2.7	12	4.7
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.5	0.8	0.1	0.2
全光線透過率 [%]	92	92	91	91	92	92
イロインデックス(YI)	A	A	B	B	A	A

[0134] <比較例 2>

メタクリル樹脂〔2-2〕に代えて、メタクリル樹脂〔2-5〕を用いた以外は、比較例 1 と同じ方法にて溶融混練した後、実施例 1 と同様に評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0135] <比較例 3>

メタクリル樹脂〔2-2〕に代えて、メタクリル樹脂〔1-1〕を用いた以外は、比較例 1 と同じ方法にて溶融混練した後、実施例 1 と同様に評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0136] <比較例 4>

メタクリル樹脂〔2-2〕に代えて、メタクリル樹脂〔1-2〕を用いた以外は、比較例1と同じ方法にて熔融混練した後、実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。

[0137] <比較例5～6>

表3に示す配合にて、実施例1と同じ方法にて、メタクリル樹脂組成物〔13〕および〔14〕を製造し、実施例1と同様に評価した。評価結果を表3に示す。

[0138] 以上の結果から、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）が65%以上であるメタクリル樹脂〔1〕と、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）が45～58%であるメタクリル樹脂〔2〕とを40/60～70/30の質量比（メタクリル樹脂〔1〕/メタクリル樹脂〔2〕）で含有するメタクリル樹脂組成物は、透明性が高く、熱収縮率が小さく、強度が高く、且つ表面平滑性に優れる成形体を提供できることがわかる。

[0139] <実施例13～21>

表4または5に示す配合にて、実施例1と同じ方法にて、メタクリル樹脂組成物〔15〕～〔23〕を製造し、実施例1と同様に評価した。評価結果を表4または2に示す。なお用いたポリカーボネート樹脂は、以下の5種類である

PC1：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロンHL-8000（品番）、MVR（300℃、1.2Kg）=136cm³/10分

PC2：住化スタイロンポリカーボネート社製、SD POLYCARBONATE TR-2001（品番）、MVR（300℃、1.2Kg）=200cm³/10分

PC3：住化スタイロンポリカーボネート社製、カリバー301-40（品番）、MVR（300℃、1.2Kg）=40cm³/10分

PC4：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、AL071；MVR（300℃、1.2Kg）=1000cm³/10分以上（流動性が高く正確な測定が困難であった）、Mv=5500

PC5 : PC2の50質量部とPC4の50質量部を混合したもの ; MV
R (300℃、1.2Kg) = 1000 cm³/10分以上 (流動性が高く正確な測定が困難であった)、Mv = 8500

[0140] <比較例7>

メタクリル樹脂〔2-7〕を、ラボプラスミル (東洋精機株式会社製) にて230℃で3分間溶融混練した後、実施例1と同様に評価した。評価結果を表4に示す。

[0141] <比較例4>

上述の比較例4で得られた二軸延伸フィルムについて、さらに膜厚方向の位相差 (Rth) を評価した。評価結果を表4に示す。

[0142] [表4]

表4

	実施例				比較例	
	13	14	15	16	4	7
メタクリル樹脂〔1-2〕 [質量部]	57	57	57	57	100	
メタクリル樹脂〔2-7〕 [質量部]	43	43	43	43		100
ポリカーボネート樹脂〔PC1〕 [質量部]		2	4	6		
メタクリル樹脂組成物	〔15〕	〔16〕	〔17〕	〔18〕	〔1-2〕	〔2-7〕
MMAユニット含有量[質量%]*	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量 (Mw)	88,600	84,000	77,300	75,200	81,400	103,600
分子量分布	1.32	1.48	1.60	1.62	1.08	1.81
三連子表示のジソジオクティシティ(rr)[%]	62	62	62	62	73	52
ガラス転移温度 [°C]	126	126	126	126	131	120
MFR(230℃ 3.8Kg) [g/10分]	1.3	1.3	1.4	1.5	0.9	1.4
曲げ強度 [MPa]	122	120	121	110	120	115
厚さ変動率	A	A	A	A	C	A
表面平滑性	A	A	A	A	B	A
加熱収縮率 [%]	5.6	5.6	5.3	5.1	2.7	15
ヘイズ [%]	0.1	0.2	0.3	0.5	0.8	0.1
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	91	92
イロインデックス(YI)	A	A	A	A	B	A
膜厚方向の位相差(Rth) [nm]	-19	-12	-1.3	16	-23	-14

*MMAユニット含有量はメタクリル樹脂の合計量を基準にした値である。

[0143] [表5]

表5

	実施例				
	17	18	19	20	21
メタクリル樹脂〔1-2〕 [質量部]	57	57	57	57	57
メタクリル樹脂〔2-7〕 [質量部]	43	43	43	43	43
ポリカーボネート樹脂〔PC2〕 [質量部]	4	2.8			
ポリカーボネート樹脂〔PC3〕 [質量部]			2.5		
ポリカーボネート樹脂〔PC4〕 [質量部]				5	
ポリカーボネート樹脂〔PC5〕 [質量部]					3.5
加工助剤 [質量部]	2	2	2	2	2
メタクリル樹脂組成物	〔19〕	〔20〕	〔21〕	〔22〕	〔23〕
MMAユニット含有量[質量%]*	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	90,000	95,000	96,200	91,500	98,000
分子量分布	1.89	1.80	1.78	2.55	2.08
三連子表示のシンジオタクティシティ(rr)[%]	62	62	62	62	62
ガラス転移温度 [°C]	126	126	126	123	124
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	1.4	1.3	1.3	1.8	1.5
曲げ強度 [MPa]	118	120	120	114	121
厚さ変動率	A	A	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A
加熱収縮率 [%]	5.2	5.0	5	9.2	7.5
ヘイズ [%]	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92
イロインデックス(YI)	A	A	A	A	A
膜厚方向の位相差(Rth) [nm]	2.0	-0.4	-0.5	0.1	-0.2

*MMAユニット含有量はメタクリル樹脂の合計量を基準にした値である。

[0144] 以上の結果から、三連子表示のシンジオタクティシティ（ rr ）が65%以上であるメタクリル樹脂〔1〕と、三連子表示のシンジオタクティシティ（ rr ）が45～58%であるメタクリル樹脂〔2〕とを40／60～70／30の質量比（メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕）で含有するメタクリル樹脂組成物に、ポリカーボネート樹脂を配合すると、膜厚方向の位相差を調整することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 三連子表示のシンジオタクティシティ（ $r r$ ）が65%以上であるメタクリル樹脂〔1〕と、
- 三連子表示のシンジオタクティシティ（ $r r$ ）が45～58%であるメタクリル樹脂〔2〕とを、
- メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕の質量比40／60～70／30で含有するメタクリル樹脂組成物。
- [請求項2] メタクリル酸メチルに由来する構造単位の総含有量が、メタクリル樹脂〔1〕およびメタクリル樹脂〔2〕の合計質量に対して99質量%以上である、請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項3] メタクリル樹脂〔1〕は、アニオン重合で得られるものである請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物
- [請求項4] メタクリル樹脂〔2〕は、重合温度100～200℃のラジカル重合で得られるものである、請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項5] メタクリル樹脂〔2〕は、重量平均分子量が50000～150000である請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項6] メタクリル樹脂〔1〕の分子量分布（ M_w/M_n ）が1.01～1.8であり、メタクリル樹脂〔2〕の分子量分布（ M_w/M_n ）が1.7～2.6である請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項7] 紫外線吸収剤をさらに含有する請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項8] メタクリル樹脂〔1〕およびメタクリル樹脂〔2〕の合計量100質量部に対して、ポリカーボネート樹脂1～10質量部をさらに含有する、請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなるフィルムまたはシート。

- [請求項11] 請求項1～8のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる光学用フィルムまたは光学用シート。
- [請求項12] 請求項1～8のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる位相差フィルム。
- [請求項13] 請求項1～8のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる偏光子保護フィルム。
- [請求項14] 三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）が65%以上であるメタクリル樹脂〔1〕と、
三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）が45～58%であるメタクリル樹脂〔2〕とを、
メタクリル樹脂〔1〕／メタクリル樹脂〔2〕の質量比40／60～70／30で、熔融混練することを有する、メタクリル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項15] ポリカーボネート樹脂をさらに熔融混練することを有する、請求項14に記載のメタクリル樹脂組成物の製造方法。